









METHOD FOR PRODUCING POLYISOBUTYLPHENOLS

Patent number: WO0226840
Publication date: 2002-04-04
Inventor: LANGE ARNO (DE); RATH HANS PETER (DE)
Applicant: BASF AG (DE); LANGE ARNO (DE); RATH HANS PETER (DE)
Classification:
- international: C08F8/02
- european: C08F8/02
Application number: WO2001EP11210 20010927
Priority number(s): DE20001048150 20000928

Also published as:

 WO0226840 (A3)
 WO0226839 (A3)
 WO0226839 (A2)
 ~~US2003187474 (A1)~~
 EP1320556 (B1)

Cited documents:

 US5300701
 US4429099
 XP000689754

Abstract of WO0226840

The invention relates to a method for producing polyisobutenylphenols by alkylation of an aromatic hydroxy compound with substantially singly ethylenically unsaturated polyisobutylenes substantially homopolymers in the presence of a Lewis Acid alkylation catalyst. The method is characterised in that the polyisobutylene contains at least 35 mol- % of a double bond in position beta .

esp@cenet database - Worldwide

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

esp@cenet database - Worldwide

esp@cenet database - Worldwide

esp@cenet database - Worldwide

esp@cenet database - Worldwide

esp@cenet database - Worldwide

esp@cenet database - Worldwide

esp@cenet database - Worldwide

esp@cenet database - Worldwide

esp@cenet database - Worldwide

esp@cenet database - Worldwide

esp@cenet database - Worldwide

esp@cenet database - Worldwide

esp@cenet database - Worldwide

esp@cenet database - Worldwide

esp@cenet database - Worldwide

esp@cenet database - Worldwide

esp@cenet database - Worldwide

esp@cenet database - Worldwide

esp@cenet database - Worldwide

esp@cenet database - Worldwide

esp@cenet database - Worldwide

esp@cenet database - Worldwide

esp@cenet database - Worldwide

esp@cenet database - Worldwide

esp@cenet database - Worldwide

esp@cenet database - Worldwide

esp@cenet database - Worldwide

esp@cenet database - Worldwide

esp@cenet database - Worldwide

esp@cenet database - Worldwide

esp@cenet database - Worldwide

esp@cenet database - Worldwide

esp@cenet database - Worldwide

esp@cenet database - Worldwide

esp@cenet database - Worldwide

This Page Blank (uspto)

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
4. April 2002 (04.04.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/26840 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08F 8/02**
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/11210
- (22) Internationales Anmeldedatum:
27. September 2001 (27.09.2001)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
100 48 150.7 28. September 2000 (28.09.2000) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF AKTIENGESellschaft** [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **LANGE, Arno** [DE/DE]; Oberes Gaistal 3b, 67098 Bad Dürkheim (DE).
RATH, Hans, Peter [DE/DE]; Friedhofstr. 7, 67269 Grünstadt (DE).
- (74) Anwälte: **KINZEBACH, Werner** usw.; Ludwigsplatz 4, 67059 Ludwigshafen (DE).
- Veröffentlicht:**
— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING POLYISOBUTYLPHENOLS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYISOBUTENYLPHENOLEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing polyisobutenylphenols by alkylation of an aromatic hydroxy compound with substantially singly ethylenically unsaturated polyisobutylenes substantially homopolymers in the presence of a Lewis Acid alkylation catalyst. The method is characterised in that the polyisobutylene contains at least 35 mol-% of a double bond in position β .

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyisobutenylphenolen durch Alkylierung einer aromatischen Hydroxyverbindung mit im Wesentlichen einfach ethylenisch ungesättigten und im Wesentlichen homopolymeren Polyisobutenen in Gegenwart eines Lewis-sauren Alkylierungskatalysators, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyisobutene zu wenigstens 35 Mol-% eine β -ständige Doppelbindung aufweisen.

WO 02/26840 A2

Verfahren zur Herstellung von Polyisobutenylphenolen

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyisobutenylphenolen durch Alkylierung einer aromatischen Hydroxyverbindung mit im Wesentlichen homopolymeren Polyisobutenen in Gegenwart eines Lewis-sauren Alkylierungskatalysators.

10

Es ist bekannt, aromatische Hydroxyverbindungen zur Herstellung von Polyalkenylphenolen mit Polyolefinen unter Verwendung saurer Katalysatoren zu alkylieren. Diese sogenannte Friedel-Crafts-Alkylierung führt in der Regel nicht zu reinen Monoalkylierungsprodukten, da die alkylierten Produkte reaktionsfähiger sind als die unsubstituierten Ausgangsprodukte. Daher entsteht meist ein Gemisch verschiedener Mono-, Di- und Polyalkylierungsprodukte. Zudem treten beim Einsatz höhermolekularer Alkylierungsmittel sowohl am Polyolefin als auch am alkylierten Produkt häufig Fragmentierungsreaktionen auf, so dass in der Regel ein komplex zusammengesetztes Produktgemisch erhalten wird.

Für viele technische Anwendungen sind derartige Mischungen untauglich. Vielmehr sind Produkte definierter Zusammensetzung erforderlich, häufig Monoalkylierungsprodukte, wobei auch die Position der Alkylierung relevant sein kann.

Polyisobutenylphenol beispielsweise ist ein wichtiges Ausgangsprodukt zur Herstellung von Kraftstoffdetergenzien und wird selbst als Kraftstoffadditiv eingesetzt. Dabei ist es von Vorteil, wenn das Phenol im Wesentlichen monoalkyliert und/oder in der para-Position substituiert ist.

Um den Anteil an Monoalkylierungsprodukten zu erhöhen, schlägt der Stand der Technik vor, die Phenolkomponente in einem großen Überschuss einzusetzen. Nachteilig an dieser Verfahrensmaßnahme ist die erforderliche Abtrennung großer Mengen nichtumgesetzter Phenole aus dem erhaltenen Produktgemisch.

Die GB-A-1 159 368 offenbart die Alkylierung von Phenol mit monoolefinischen polymeren Alkylierungsmitteln mit Molekulargewichten von 700 bis 300000 unter Verwendung von Bortrifluorid-Phenolat.

2

Die US 4,238,628 offenbart ein Verfahren zur Alkylierung von Benzol, Phenol und Naphthol, mit Polyolefinen aus Monomeren mit mindestens drei Kohlenstoffatomen, bevorzugt Polybuten, in Gegenwart von Bortrifluorid als Katalysator. Vor der Alkylierungsreaktion muss das Olefin-Polymer mit Ethylen zur Reaktion gebracht werden, um eine weitgehende Ethylen-Terminierung zu erhalten. Die Ausbeute an Alkylphenol liegt nur bei 44 bis 64 %.

Die US 4,429,099 offenbart die Alkylierung von Phenol oder substituierten Phenolen mit Bis-(Polyisobuten)benzol oder Tris-(Polyisobuten)benzol mit Molekulargewichten von ca. 700 bis 50000 bzw. ca. 1000 bis 75000. Als Katalysatoren sind AlCl_3 , AlBr_3 , BF_3 , $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, TiCl_4 , SnCl_4 , $\text{AlC}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$, FeCl_3 , SbCl_5 und SbF_5 offenbart. Die Polyisobutene sind Vinyliden-terminiert. Es wird ein hoher Phenolüberschuss eingesetzt, und es sind lange Reaktionszeiten erforderlich.

Die WO-A-94/14739 lehrt ein Verfahren zur Herstellung von Polyisobutenylhydroxyaromaten. Bei dem Verfahren wird eine hydroxyaromatische Verbindung, z. B. Phenol, Katechol, Resorcinol, Hydrochinon oder Pyrogallol, mit einem Polyisobuten mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht von 300 bis 5000 in Gegenwart eines sauren Alkylierungskatalysators umgesetzt. Dabei ist es erforderlich, dass das Polyisobuten (PIB) mindestens 70 % Vinyliden-Terminierung (α -Olefin) enthält. Das Verhältnis PIB:Phenol soll dabei in den Grenzen 1:1,2 bis 1:5 variieren. Bevorzugt sind jedoch Verhältnisse von 1:2 bis 1:3, und in den offenbarten Beispielen wird Phenol einheitlich mit 100 % Überschuss (1:2) eingesetzt. Es wird ohne einen Beleg durch ein Ausführungsbeispiel behauptet, dass die erhaltenen Polyisobutenylphenole 70 bis 100 % para-Substitution aufweisen würden, während Polyisobutenphenole aus konventionellem Polyisobuten mit geringem Anteil an α -Olefinen (low vinylidene polyisobutenes = 2 bis 6 % α -Olefinanteil im Sinne der WO 94/14739) nur 0 bis 40 % para-Substitution aufweisen würden. Dies steht im Widerspruch zu den experimentellen Befunden gemäß der EP-A-0 831 141. Beispiel 1 dieses Dokuments entspricht hinsichtlich Art und Menge der Einsatzstoffe (speziell des eingesetzten hochreaktiven Polyisobutens), des eingesetzten Katalysators, Lösungsmittels sowie der Reaktionszeit und -dauer dem Beispiel 1 der WO-A-94/14739. Dennoch wird nur ein Polyisobutenylphenol mit 67 % para-Substitution erhalten. Hier wird die gängige Lehre bestätigt, dass hochreaktives PIB zu hohem Nebenproduktanteil führt.

In J. Polym. Sci. A, 31, S. 1938, (1993) wird die Verwendung von SnCl_4 als Katalysator beschrieben. Auch dabei wird Phenol in großem Überschuss eingesetzt.

- 5 Kennedy, Guhaniyogi und Percec (Polym. Bull. 8, 563 (1970)) lehren die Verwendung von BF_3 -Diethyletherat als Alkylierungskatalysator, wobei das Verhältnis PIB:Phenol 1:2,5 oder 1:1,7 (jeweils bezogen auf die Polyisobutenylendgruppen) beträgt.
- 10 Den bisher bekannten Verfahren zur Alkylierung hydroxyaromatischer Verbindungen mit Polyolefinen ist gemeinsam, dass sie mindestens einen und in der Regel mehrere der folgenden Nachteile aufweisen:
- 15 Es werden große Phenolüberschüsse und/oder Katalysatormengen benötigt,
- das eingesetzte Polyolefin muss einen hohen Anteil α -Olefin-Terminierung enthalten,
- 20 es finden Fragmentierungsreaktionen des Polyolefins oder des alkylierten Produkts statt,
- es werden auch unerwünschte Nebenprodukte erhalten, wie Polyalkylierungsprodukte oder an unerwünschter Position alkylierte Produkte,
- 25 die Reaktionszeiten sind lang.
- 30 Keines der zuvor genannten Dokumente beschreibt die Verwendung von im Wesentlichen homopolymerem Polyisobuten mit hohem β -Olefinanteil.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes Verfahren zur Alkylierung von aromatischen Hydroxyverbindungen zur Verfügung zu stellen. Dabei sollen (soweit von Eduktseite möglich) vorzugsweise überwiegend Monoalkylierungsprodukte resultieren, wobei auf einen großen Überschuss der Phenolkomponente verzichtet werden kann. Bevorzugt sollen bei der Alkylierungsreaktion im Wesentlichen keine Fragmentierungsreaktionen des Polyalkens oder des alkylierten Produkts stattfinden. Soweit möglich, sollen vorzugsweise in para-Position zur OH-Funktion alkylierte Produkte resultieren. Insbesondere soll sich das Verfahren auch zur Alkylierung von Polyalkenen eignen, die einen größeren Anteil an nicht α -ständigen Doppelbindungen aufweisen.

35

40

45

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass diese Aufgabe durch ein Alkylierungsverfahren gelöst wird, bei dem die Reaktivität durch geeignete Maßnahmen herabgesetzt wird. Dies kann auf der Seite des Polyisobutens erfolgen, indem man ein Polyisobuten mit
5 mindestens 35 % β -Olefinanteil (und höchstens 65 % α -Olefinanteil) einsetzt. In einer bevorzugten Ausführung wird zudem ein Lewis-saurer Alkylierungskatalysator in Kombination mit einem Ether als Cokatalysator eingesetzt.

- 10 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Polyisobutenylphenolen durch Alkylierung einer aromatischen Hydroxyverbindung mit im Wesentlichen einfach ethylenisch ungesättigten und im Wesentlichen homopolymeren Polyisobutenen in Gegenwart eines Lewis-sauren Alkylierungskatalysators,
15 das dadurch gekennzeichnet ist, dass die Polyisobutene zu wenigstens 35 Mol-% eine β -ständige Doppelbindung aufweisen.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass sich Polyisobutene mit einem hohen Anteil an β -Olefin-Terminierung (z. B. mehr als
20 35 Mol-% oder mehr als 45 Mol-%), also geringem Anteil an α -Olefin-Terminierung (z. B. 65 % oder weniger), allgemein mit guten Ergebnissen in Gegenwart eines Lewis-sauren Alkylierungskatalysators alkylieren lassen. Geeignete Lewis-saure Alkylierungskatalysatoren sind die im Folgenden genannten, in Kombination mit einem
25 Cokatalysator, oder ohne.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von Polyisobutenylphenolen, wie zuvor beschrieben, wobei die Polyisobutene zu wenigstens 35 Mol-% eine nicht α -ständige Doppel-
30 bindung aufweisen.

Bei diesem Verfahren ist die Ausbeute an gewünschtem monoalkyliertem Produkt hoch und Fragmentierungsreaktionen und/oder die Bildung mehrfach alkylierter oder an unerwünschter Position alky-
35 lierter Produkte wird überwiegend vermieden.

Unter einem im Wesentlichen homopolymeren Polyisobuten wird im Rahmen dieser Erfindung ein Polyisobuten verstanden, das zu mehr als 90 Gew.-% aus Isobuteneinheiten besteht. Geeignete Comonomere
40 sind C_3 - C_6 -Alkene, bevorzugt n -Buten. Herstellung und Struktur der Oligo-/Polyisobutene sind dem Fachmann bekannt (z. B. Günther, Maenz, Stadermann in Ang. Makrom. Chem. 234, 71 (1996)). Besonders bevorzugt sind Homopolyisobutene mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht im Bereich von etwa 300 bis 5000. Besonders be-
45 vorzugte Molekulargewichtsbereiche sind 400 bis 3000 und insbesondere 500 bis 2500. Die Polydispersizität PD der Polyolefine liegt bevorzugt in einem Bereich von 1,05 bis 3,0. Sie kann ge-

5

wünschtenfalls aber auch höher liegen, wie z. B. größer als 5 oder sogar größer als 12 sein.

Vorzugsweise werden Polyisobutene eingesetzt, welche gewünschtenfalls als Comonomer bis zu 10 % n-Buten eingebaut enthalten können. Derartige Polyisobutene werden z. B. aus butadienfreien C₄-Schnitten hergestellt, welche in der Regel produktionsbedingt neben Isobuten auch n-Buten enthalten. Besonders bevorzugt sind Isobuten-Homopolymere.

10

Vorteilhafterweise eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren zur Alkylierung von Polyisobutenen, die einen geringeren Anteil an α -ständigen Doppelbindungen aufweisen. Somit ermöglicht das erfindungsgemäße Verfahren auch den Einsatz großtechnisch zugängiger Polyisobutengemische zur Alkylierung. Vorteilhafterweise treten dabei die aus dem Stand der Technik bekannten Nachteile und dabei insbesondere Fragmentierungsreaktionen im Allgemeinen nicht auf.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich in vorteilhafter Weise zur Alkylierung von Polyisobutenen, die neben einem erfindungsgemäß hohen Anteil an β -ständigen Doppelbindungen im Wesentlichen α -ständige Doppelbindungen aufweisen. Dabei werden überraschenderweise bessere Ausbeuten an monoalkyliertem Produkt und/oder eine geringere Tendenz zur Bildung mehrfach alkylierter oder an unerwünschter Position alkylierter Produkte beobachtet als beim Einsatz von Polyisobutenen, die wenigstens 70 % an α -ständigen Doppelbindungen aufweisen. Dieser Effekt tritt überraschenderweise speziell beim Einsatz von Polyisobutenen mit β -ständigen Doppelbindungen und weniger bei weiter innenliegenden Doppelbindungen (γ -ständig, etc.) auf. Bevorzugt werden zur Alkylierung Polyisobutene eingesetzt, die einen Anteil an α - und/oder β -ständigen Doppelbindungen von mindestens 70 Mol-%, besonders bevorzugt mindestens 80 Mol-% und speziell mindestens 85 Mol-% aufweisen, d. h. die zu wenigstens 70 Mol-% mit Methylvinylidengruppen (-C(-CH₃)=CH₂) (= α -Olefin) und/oder Dimethylvinylgruppen (-CH=C(CH₃)₂) (= β -Olefin) terminiert sind.

Bevorzugte Polyisobutene sind sogenannte "reaktive" Polyisobutene, die sich von den "niedrigreaktiven" Polyisobutenen durch den Gehalt an Doppelbindungen in der α - oder β -Position unterscheiden. Ein besonders geeignetes reaktives Polyisobuten ist z. B. Glissopal® CE 5203 der BASF AG (42 % β -Olefinanteil, 58 % α -Olefinanteil, zahlenmittleres Molekulargewicht M_n = 1000).

Unter Lewis-sauren Alkylierungskatalysatoren werden im Rahmen dieser Anmeldung sowohl einzelne Akzeptoratome als auch Akzeptoratom-Ligand-Komplexe, Moleküle, etc. verstanden, sofern diese

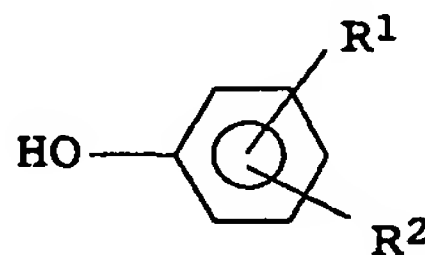
insgesamt (nach außen) Lewis-saure (Elektronenakzeptor-)Eigenschaften aufweisen. Bevorzugte Katalysatoren sind die Halogenide von Bor, Aluminium, Zinn oder einem Übergangsmetall, wie vorzugsweise Titan und Eisen. Besonders bevorzugt sind BF_3 , SnCl_4 , TiCl_4 5 und FeCl_3 .

In einer geeigneten Ausführungsform werden die Alkylierungskatalysatoren (Lewis-Säuren) gemeinsam mit wenigstens einem Ether als Cokatalysator eingesetzt. Ether mit einem Molekulargewicht von 10 mindestens 102 g/mol sind insgesamt die bevorzugte Ausführungsform. Besonders bevorzugt liegt das Molekulargewicht der Ether in einem Bereich von 102 bis 242 g/mol. BF_3 kann als Phenolkomplex einfach gehandhabt werden.

15 Als Cokatalysatoren geeignete Ether mit einem Molekulargewicht von weniger als 102 g/mol sind z. B. Dimethylether, Ethylmethylether und Diethylether. Als Cokatalysatoren bevorzugte Ether sind ausgewählt unter symmetrischen und unsymmetrischen Ethern, die zwei Kohlenwasserstoffreste mit insgesamt 6 bis 16 Kohlenstoffatomen aufweisen. Bei diesen Kohlenwasserstoffresten kann es 20 sich um aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Reste handeln. Geeignet sind auch cyclische Ether, bei denen die Ethergruppe Bestandteil des Rings ist. Bevorzugt sind Di-(C_3 - C_8)alkylether, wie Di-n-propylether, Diisopropylether, Methyl-tert.-butylether, Isopropyl-tert.-butylether, Tetrahydrofuran, 25 Di-(C_5 - C_8)cycloalkylether, wie Dicyclohexylether und Ether mit mindestens einem aromatischen Kohlenwasserstoffrest, wie Anisol.

Die zur Alkylierung eingesetzte aromatische Hydroxyverbindung ist 30 vorzugsweise ausgewählt unter phenolischen Verbindungen mit 1, 2 oder 3 OH-Gruppen, die gegebenenfalls wenigstens einen weiteren Substituenten aufweisen können. Bevorzugte weitere Substituenten sind C_1 - C_8 -Alkylgruppen und insbesondere Methyl und Ethyl. Bevorzugt sind insbesondere Verbindungen der allgemeinen Formel

35



40

worin R^1 und R^2 unabhängig voneinander für Wasserstoff, OH oder CH_3 stehen. Besonders bevorzugt sind Phenol, die Kresol-Isomere, Katechol, Resorcinol, Pyrogallol, Fluoroglucinol und die Xylenol-Isomere. Insbesondere werden Phenol, o-Kresol und p-Kresol eingesetzt. 45 Gewünschtenfalls können auch Gemische der zuvor genannten Verbindungen zur Alkylierung eingesetzt werden.

Vorzugsweise werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren Katalysator und Cokatalysator in einem Molmengenverhältnis von 1:10 bis 10:1 eingesetzt.

5 Vorteilhafterweise ermöglicht das erfindungsgemäße Verfahren die im Wesentlichen selektive Monoalkylierung von aromatischen Hydroxyverbindungen, ohne dass, wie im Stand der Technik beschrieben, sehr große Überschüsse an aromatischen Hydroxyverbindung eingesetzt werden müssen. Vorzugsweise werden aromatische Hydroxyverbindungen und Polyalkene in einem Molmengenverhältnis von 1,5:1
10 bis 1:1, besonders bevorzugt 1,2:1 bis 1:1 eingesetzt. Speziell können aromatische Hydroxyverbindungen und Polyalken in im Wesentlichen äquimolaren Molmengenverhältnissen, wie 1,1:1 bis 1:1, spezieller 1,05:1 bis 1:1, eingesetzt werden. Selbstverständlich
15 ist jedoch auch ein Überschuss der aromatischen Hydroxyverbindung von 100 % und mehr geeignet. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden in der Regel Polyalkenylphenole erhalten, die (sofern das eingesetzte Edukt mehrfache Alkylierungen zulässt) zu höchstens 20 Mol-%, bevorzugt höchstens 10 Mol-%, insbesondere höchstens
20 5 Mol-%, mehr als einfach mit dem Polyalken alkyliert sind.

In der Regel werden 1 bis 30 Mol-% Katalysator bzw. Katalysator-Cokatalysator-Komplex, bezogen auf das Polyolefin, eingesetzt. In speziellen Fällen können größere Mengen wie 50 oder 80 Mol-% eingesetzt werden, z. B. um höhere Reaktionsgeschwindigkeiten zu erzielen. Die Komplexe können vorgefertigt sein oder in situ hergestellt werden. Dabei werden die erfindungsgemäßen Lewis-Säuren in Substanz oder in einem inerten Lösungsmittel mit einem oder mehreren Ethern zusammengebracht.

30

Das erfindungsgemäße Verfahren kann vorteilhafterweise in der Regel lösungsmittelfrei durchgeführt werden. In manchen Fällen ist jedoch die Verwendung eines Kohlenwasserstoffs wie eines n-Alkans oder deren Gemischen als Lösungsmittel von Vorteil. Wegen der geringen Reaktivität des Katalysator/Olefin-Komplexes können auch
35 Alkylaromaten oder Gemische davon eingesetzt werden. Besonders vorteilhaft werden hierbei Aromaten wie Toluol, Ethylbenzol, o-Xylol, m-Xylol, p-Xylol, die Isomeren Trimethylbenzole oder Gemische davon (z. B. die von Exxon Company als "Aromatic 100" oder
40 "Aromatic 150" verkauften Gemische) eingesetzt, in denen weitere Reaktionsstufen stattfinden können oder das Produkt in den Handel gebracht wird.

Die Alkylierung wird bevorzugt bei Temperaturen zwischen -10 °C
45 und +100 °C durchgeführt. Die genauen Reaktionstemperaturen sind unter anderem abhängig vom verwendeten Katalysator. Ein besonders bevorzugter Temperaturbereich ist 15 bis 60 °C, insbesondere 15

bis 40 °C. Die Reaktion wird üblicherweise bei Atmosphärendruck durchgeführt, kann aber auch bei höheren oder geringeren Drücken durchgeführt werden.

- 5 Die Reihenfolge der Zugabe der Reaktionskomponenten ist grundsätzlich nicht wesentlich. Es kann beispielsweise die hydroxyaromatische Verbindung in Substanz oder in Lösung vorgelegt werden, der Katalysator in Substanz, als Addukt oder als Gemisch mit einem Ether zugegeben werden, und schließlich das Polyolefin, eben-
10 falls in Substanz oder in Lösung zugegeben werden. Alternativ kann auch die hydroxyaromatische Verbindung zusammen mit dem Polyolefin vorgelegt werden und die Lewis-Säure zugegeben werden. Die Reaktion kann mittels einer Base, beispielsweise Ammoniaklösung, abgebrochen werden. Nach dem Waschen mit Wasser wird die
15 organische Phase im Allgemeinen nach üblichen Verfahren getrocknet, z. B. über Natriumsulfat oder Magnesiumsulfat, und das Lösungsmittel entfernt.

Nachfolgend sind einige besonders bevorzugte Reaktionssysteme
20 aufgeführt:

BF₃ und Komplexe

- Ein Polyisobutylen mit weniger als 65 % Vinylidengehalt (z. B.
25 weniger als 50 %, 40 %, 30 %) wird mit Phenol, ortho- oder para-Kresol unter Verwendung von BF₃ als Katalysator gegebenenfalls mit entsprechenden Cokatalysatoren zum Polyisobutenylphenol oder -kresol umgesetzt. Beispielhaft sind die BF₃-Komplexe mit Phenol oder Ethern wie (C₂H₅)₂O, (n-C₃H₇)₂O, (i-C₃H₇)₂O, t-C₄H₉-O-CH₃,
30 t-C₄H₉-O-i-C₃H₇, Tetrahydrofuran, Dicyclohexylether oder Anisol.

SnCl₄, FeCl₃, TiCl₄ und ihre Komplexe

- Ein Homopolyisobutylen mit einem Vinylidengehalt, der unter 65 %
35 liegt (z. B. 30, 50 oder 60 %), wird mit Phenol, ortho- oder para-Kresol unter Verwendung von SnCl₄, FeCl₃, TiCl₄ als Lewis-sauren Katalysator gegebenenfalls mit entsprechenden Cokatalysatoren zum Polyisobutenylphenol oder -kresol umgesetzt. Eingesetzt werden bevorzugt SnCl₄-Komplexe, FeCl₃-Komplexe, TiCl₄-Komplexe mit
40 Ethern wie (n-C₃H₇)₂O, (i-C₃H₇)₂O, t-C₄H₉-O-CH₃, t-C₄H₉-O-i-C₃H₇, Tetrahydrofuran, Dicyclohexylether oder Anisol.

- Besonders hervorzuheben sind Komplexe mit Ethern in einem Molekulargewichtsbereich von M = 102 bis M = 242 wie (n-C₃H₇)₂O,
45 (i-C₃H₇)₂O, t-C₄H₉-O-CH₃, t-C₄H₉-O-i-C₃H₇, Dicyclohexylether oder Anisol. Hiermit kann ein Homopolymer des Isobutens, das zu mindestens 90 % (z. B. 95 %) aus Isobuteneinheiten besteht und welches

in Summe zu mindestens 80 % α - oder β -olefinterminiert ist, besonders einheitlich umgesetzt werden, So erhält man bereits mit geringen Überschüssen (z. B. 5 oder 15 %) an Phenol, o- oder p-Kresol einheitliche 4-Polyisobutenylphenole, 2-Methyl-4-Polyisobutenylphenole oder 4-Methyl-2-Polyisobutenylphenole. Diese enthalten weniger als 20 Mol-%, meist weniger als 10 oder 5 Mol-% höher substituierte Isomere, zum Beispiel die Disubstitutionsprodukte. Größere Überschüsse an Phenol oder Kresol sind möglich und führen zu einem noch höheren Anteil eines 4-Isobutenylphenols (aus Phenol oder ortho-Kresol) oder 2-Isobutenylphenols (aus para-Kresol) im Produkt.

Bei Verwendung von BF_3 und Komplexen davon führt man die Reaktion bevorzugt zwischen -10°C und 50°C durch. Besonders einfach kann zwischen 15°C und 40°C alkyliert werden. Bei SnCl_4 und FeCl_3 und Komplexen davon führt man die Reaktion bevorzugt zwischen -10°C und 100°C durch, bei TiCl_4 und Komplexen davon zwischen -10°C und 80°C . Besonders einfach kann in diesen Fällen zwischen 15°C und 60°C alkyliert werden.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Polyisobutenylphenole eignen sich für eine Vielzahl technischer Anwendungen und insbesondere als Kraftstoffadditive sowie als Zwischenprodukte für die Herstellung von Kraftstoffdetergenzien.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung funktionalisierte Polyisobutenylphenole, umfassend:

- i) die Herstellung von Polyisobutenylphenolen durch Alkylierung einer aromatischen Hydroxyverbindung mit im Wesentlichen einfach ethylenisch ungesättigten Polyisobutenen in Gegenwart eines Lewis-sauren Alkylierungskatalysators, wie zuvor beschrieben, und
- ii) die Funktionalisierung der in Schritt i) erhaltenen Polyisobutenylphenole durch Aminoalkylierung und/oder Polyetherbildung.

Geeignete Verfahren zur Herstellung von Polyisobutenylphenol-halbtigen Mannichaddukten sind dem Fachmann bekannt und werden z. B. in der EP-A-0 831 141 und der unveröffentlichten deutschen Patentanmeldung P 199 48 114.8 beschrieben, worauf hier in vollem Umfang Bezug genommen wird.

Die Erfindung wird nachstehend anhand von Beispielen dargelegt, die erläuternd, nicht beschränkend zu verstehen sind.

Beispiel 1:

In einem Vierhalskolben werden 24 g Phenol bei 40 bis 45 °C unter Stickstoffatmosphäre aufgeschmolzen. 3,5 g BF₃-Diethyletheraddukt werden zugegeben und die Mischung auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend lässt man 80 g Polyisobuten (Mn = 1000, Gehalt Dimethylvinyl-Endgruppen von 60 % und Methylvinyliden-Endgruppen von 35 %) als Lösung in 100 ml Hexan bei 20 bis 25 °C zutropfen und rührt diese Mischung 4 h bei einer Temperatur von 30 °C. Die Reaktion wird mit 100 ml 25 % Ammoniaklösung abgebrochen, die organische Phase mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Man erhielt 39 g eines Öls (Polyisobutenylphenol).

15 NMR:

7,2 ppm (Dublett, 2H), 6,7 ppm (Dublett, 2H), 4,8 ppm (Singulett, 1H), 1,75 ppm (Singulett, 2H), 1,5-0,5 ppm (Singuletts, 139H)

Das entspricht einem Mn des Alkylrests von 1000.

20

Das NMR-Spektrum entspricht dem eines para-substituierten Polyisobutenylphenols. Im Signalbereich von 7,1 bis 6,75 ppm befinden sich kleine Signale, die für etwa 5 % 2- oder 2,4-substituiertes Phenol stehen.

25

Beispiel 2:

In einem Vierhalskolben werden 56,7 g Phenol in 30 ml Xylol gelöst. Man gibt bei einer Temperatur von 20 bis 25 °C 4,6 g BF₃-Phenolkomplex zu und lässt 295 g Polyisobuten (Mn = 950, Gehalt Dimethylvinyl-Endgruppen von 49 % und Methylvinyliden-Endgruppen von 45 %) gelöst in 200 ml Hexan über 15 Minuten bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 30 °C zutropfen. Anschließend lässt man 18 h bei einer Temperatur von 20 bis 25 °C reagieren und extrahiert die resultierende Lösung 4-mal mit je 130 ml Methanol. Das Lösungsmittel wird bei 120 °C und 5 mbar entfernt, wobei 290 g eines viskosen hellen Öls erhalten wurden.

Mittels GPC (Gelpermeationschromatographie) wurde ein zahlenmittleres Molekulargewicht Mn von 1050 und eine Polydispersizität PD von 1,5 ermittelt.

NMR:

7,2 ppm (Dublett, 2H), 6,7 ppm (Dublett, 2H), 4,8 ppm (Singulett, 1H), 1,75 ppm (Singulett, 2H), 1,5-0,5 ppm (Singuletts, 135H)

11

Das NMR-Spektrum entspricht dem eines para-substituierten Polyisobutenylphenols. Im Signalbereich von 7,1 bis 6,75 ppm befinden sich kleine Signale, die für etwa 5 % 2- oder 2,4-substituiertes Phenol stehen können.

5

Beispiel 3:

In einem 250 ml Vierhalskolben werden 10 g Phenol in 10 ml Xylol gelöst. Bei einer Temperatur von 20 bis 25 °C gibt man 3,2 g
10 BF₃-Phenol-Komplex zu. Man tropft 100 g Polyisobuten (Mn = 1050, Gehalt Dimethylvinyl-Endgruppen von 40 %) gelöst in 60 ml Kerosin bei 15 °C über 15 Minuten zu und lässt die resultierende Mischung 4,5 h bei einer Temperatur von 20 bis 25 °C reagieren. Die resultierende Lösung wird 4-mal mit je 50 ml Methanol extrahiert und
15 anschließend das Lösungsmittel bei 120 °C, 5 mbar entfernt, wobei 105 g eines viskosen hellen Öls erhalten wurden.

NMR:

7,2 ppm (Dublett, 2H), 6,7 ppm (Dublett, 2H), 4,8 ppm (Singulett,
20 1H), 1,75 ppm (Singulett, 2H), 1,5-0,5 ppm (Singuletts, 135H)

Das NMR-Spektrum entspricht dem eines para-substituierten Polyisobutenylphenols. Im Signalbereich von 7,1 bis 6,75 ppm befinden sich kleine Signale, die für etwa 5 % 2- oder 2,4-substituiertes
25 Phenol stehen können.

Beispiel 4:

In einem Vierhalskolben werden 24 g Phenol unter Stickstoff bei
30 40 bis 45 °C aufgeschmolzen. Man tropft 3,5 g BF₃-Diethyletheraddukt zu und kühlt auf Raumtemperatur. 80 g Polyisobuten (Mn = 1000, Anteil an Dimethylvinyl-Endgruppe von 60 %, α -Olefingehalt 32 %) gelöst in 100 ml Hexan werden bei 20 bis 25 °C zugetropft. Dann wird 4 h bei 30 °C nachgerührt. Es wird mit 100 ml 25 % Ammoniaklösung abgebrochen. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und einrotiert:
35

67 g Öl ("PIB-Phenol")

40 NMR:

7,2 ppm (Dublett, 2H), 6,7 ppm (Dublett, 2H), 4,8 ppm (Singulett, 1H), 1,75 ppm (Singulett, 2H), 1,5-0,5 ppm (Singuletts, 139H)

Das entspricht einem Mn des Alkylrests von 1000.

45

12

Das NMR-Spektrum entspricht dem eines para-substituierten Polyisobutenylphenols. Im Signalbereich von 7,1 bis 6,75 ppm befinden sich kleine Signale, die für 5 bis 10 % 2- oder 2,4-substituiertes Phenol stehen.

5

Beispiel 5:

In einem Vierhalskolben werden 21 g Phenol in 15 ml Xylol gelöst. Bei einer Temperatur von 20 bis 25 °C gibt man 5 g BF₃-Phenol-Komplex zu. Man tropft 120 g Polyisobuten (Mn = 550, β-Olefinanteil 40 %, α-Olefinanteil 54 %) gelöst in 60 ml Kerosin bei einer Temperatur von 20 bis 25 °C innerhalb von 30 Minuten zu und lässt die resultierende Mischung anschließend 4 h bei einer Temperatur von 25 °C reagieren. Die resultierende Lösung wird 3-mal mit je 130 ml Methanol extrahiert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer bei 120 °C, 5 mbar entfernt, wobei 125 g eines hellen dickflüssigen Öls erhalten wurden.

NMR:

20 7,2 ppm (Dublett, 2H), 6,7 ppm (Dublett, 2H), 4,8 ppm (Singulett, 1H), 1,75 ppm (Singulett, 2H), 1,5-0,5 ppm (Singulett, 77H)

Das NMR-Spektrum entspricht dem eines para-substituierten Polyisobutenylphenols. Im Signalbereich von 7,1 bis 6,75 ppm befinden sich kleine Signale, die für ca. 10 % 2- oder 2,4-substituiertes Phenol stehen.

Beispiel 6:

30 In einem 250 ml Vierhalskolben werden 10 g Phenol in 10 ml Toluol gelöst. Bei einer Temperatur von 20 bis 25 °C gibt man 5 g BF₃-Phenolat und 4 g Diisopropylether zu. Man tropft 100 g Polyisobuten (Mn = 990, β-Olefinanteil 53 %, α-Olefinanteil 44 %) gelöst in 60 ml Kerosin bei 20 bis 25 °C über 30 Minuten zu und lässt die resultierende Mischung 8 h bei einer Temperatur von 25 °C reagieren. Die resultierende Lösung wird 3-mal mit je 130 ml Methanol extrahiert und anschließend das Lösungsmittel bei 120 °C, 5 mbar am Rotationsverdampfer entfernt, wobei 100 g eines viskosen hellen Öls erhalten wurden.

40

NMR:

7,2 ppm (Dublett, 2H), 6,7 ppm (Dublett, 2H), 4,8 ppm (Singulett, 1H), 1,75 ppm (Singulett, 2H), 1,5-0,5 ppm (Singulett, 142H)

45

13

Das NMR-Spektrum entspricht dem eines para-substituierten Polyisobutenylphenols. Im Signalbereich von 7,1 bis 6,75 ppm befinden sich kleine Signale, die für 5 bis 10 % 2- oder 2,4-substituiertes Phenol stehen.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyisobutenylphenolen durch Alkylierung einer aromatischen Hydroxyverbindung mit im Wesentlichen einfach ethylenisch ungesättigten und im Wesentlichen homopolymeren Polyisobutenen in Gegenwart eines Lewis-sauren Alkylierungskatalysators, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyisobutene zu wenigstens 35 Mol-% eine β -ständige Doppelbindung aufweisen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich ein Ether als Cokatalysator eingesetzt wird.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator ausgewählt ist unter den Halogeniden von Bor, Aluminium, Zinn oder einem Übergangsmetall.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator ausgewählt ist unter BF_3 , SnCl_4 , TiCl_4 und FeCl_3 .
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Ether ein Molekulargewicht im Bereich von 102 bis 242 g/mol aufweist.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Katalysator und Cokatalysator in einem Molmengenverhältnis von 1:10 bis 10:1 eingesetzt werden.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass aromatische Hydroxyverbindungen und Polyalkylene in einem Molmengenverhältnis von 1,5:1 bis 1:1, bevorzugt 1,2:1 bis 1:1 eingesetzt werden.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die erhaltenen Polyisobutenylphenole zu höchstens 20 Mol-%, bevorzugt höchstens 10 Mol-%, insbesondere höchstens 5 Mol-%, mehr als einfach mit dem Polyisobuten alkyliert sind.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, umfassend zusätzlich die Funktionalisierung der Polyisobutenylphenole durch Aminoalkylierung und/oder Polyetherbildung.

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
4. April 2002 (04.04.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/026840 A3

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08F 8/02, C07C 37/14
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/11210
- (22) Internationales Anmeldedatum:
27. September 2001 (27.09.2001)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
100 48 150.7 28. September 2000 (28.09.2000) DE
- (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): LANGE, Arno [DE/DE]; Oberes Gaistal 3b, 67098 Bad Dürkheim (DE). RATH, Hans, Peter [DE/DE]; Friedhofstr. 7, 67269 Grünstadt (DE).
- (74) Anwälte: KINZEBACH, Werner usw.; Ludwigsplatz 4, 67059 Ludwigshafen (DE).
- Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen
- (88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts: 19. September 2002
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 02/026840 A3

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING POLYISOBUTYLPHENOLS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYISOBUTENYLPHENOLEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing polyisobutenylphenols by alkylation of an aromatic hydroxy compound with substantially singly ethylenically unsaturated polyisobutylenes substantially homopolymers in the presence of a Lewis Acid alkylation catalyst. The method is characterised in that the polyisobutylene contains at least 35 mol- % of a double bond in position β .

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyisobutenylphenolen durch Alkylierung einer aromatischen Hydroxyverbindung mit im Wesentlichen einfach ethylenisch ungesättigten und im Wesentlichen homopolymeren Polyisobutenen in Gegenwart eines Lewis-sauren Alkylierungskatalysators, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyisobutene zu wenigstens 35 Mol-% eine β -ständige Doppelbindung aufweisen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 01/11210

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F8/02 C07C37/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	MAENZ K ET AL: "MACROMONOMERS BASED ON LOW-MOLECULAR-WEIGHT POLYISOBUTENES" ANGEWANDTE MAKROMOLEKULARE CHEMIE. APPLIED MACROMOLECULAR CHEMISTRY AND PHYSICS, WILEY VCH, WEINHEIM, DE, vol. 242, 1 November 1996 (1996-11-01), pages 183-197, XP000689754 ISSN: 0003-3146 siehe insbesondere S.184 unter "Functionalization" sowie Tabelle 1, zweite PIB Verbindung "Glissopal CE 5203"	1-4, 6
A	US 5 300 701 A (CHERPECK RICHARD E) 5 April 1994 (1994-04-05) gesamte Schrift, insbesondere Beispiele & WO-A-9414739 (in der Anmeldung erwähnt)	1-8
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 June 2002

Date of mailing of the international search report

10/07/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bettels, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 01/11210

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 429 099 A (KENNEDY JOSEPH P ET AL) 31 January 1984 (1984-01-31) cited in the application column 2, line 67 -column 4, line 54 column 7, line 45 -column 8, line 35 -----	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 01/11210

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5300701	A	05-04-1994	AT 163911 T	15-03-1998
			AU 676710 B2	20-03-1997
			AU 5956494 A	19-07-1994
			BR 9305986 A	21-10-1997
			CA 2130838 A1	29-06-1994
			DE 69317410 D1	16-04-1998
			DE 69317410 T2	02-07-1998
			EP 0628022 A1	14-12-1994
			JP 7507073 T	03-08-1995
			WO 9414739 A1	07-07-1994
<hr/>				
US 4429099	A	31-01-1984	NONE	
<hr/>				

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte: nales Aktenzeichen
PC1/EP 01/11210

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08F8/02 C07C37/14

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	MAENZ K ET AL: "MACROMONOMERS BASED ON LOW-MOLECULAR-WEIGHT POLYISOBUTENES" ANGEWANDTE MAKROMOLEKULARE CHEMIE. APPLIED MACROMOLECULAR CHEMISTRY AND PHYSICS, WILEY VCH, WEINHEIM, DE, Bd. 242, 1. November 1996 (1996-11-01), Seiten 183-197, XP000689754 ISSN: 0003-3146 siehe insbesondere S.184 unter "Functionalization" sowie Tabelle 1, zweite PIB Verbindung "Glissopal CE 5203"	1-4,6
A	US 5 300 701 A (CHERPECK RICHARD E) 5. April 1994 (1994-04-05) gesamte Schrift, insbesondere Beispiele & WO-A-9414739 (in der Anmeldung erwähnt)	1-8

	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

g Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

28. Juni 2002

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

10/07/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bettels, B

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCI/EP 01/11210

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 429 099 A (KENNEDY JOSEPH P ET AL) 31. Januar 1984 (1984-01-31) in der Anmeldung erwähnt Spalte 2, Zeile 67 -Spalte 4, Zeile 54 Spalte 7, Zeile 45 -Spalte 8, Zeile 35 -----	1-8

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/11210

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5300701	A	05-04-1994	AT 163911 T 15-03-1998
		AU 676710 B2 20-03-1997	
		AU 5956494 A 19-07-1994	
		BR 9305986 A 21-10-1997	
		CA 2130838 A1 29-06-1994	
		DE 69317410 D1 16-04-1998	
		DE 69317410 T2 02-07-1998	
		EP 0628022 A1 14-12-1994	
		JP 7507073 T 03-08-1995	
		WO 9414739 A1 07-07-1994	
<hr/>			
US 4429099	A	31-01-1984	KEINE
<hr/>			